

УДК 547.3:546.1/3'31-148: 542.97.3

## АКТИВНОСТЬ ГИДРОГЕЛЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 2,3,5-ТРИМЕТИЛ-1,4-ГИДРОКИНОНА

О.В.Кузнецова, В.Г.Харчук, О.В.Корякова, Л.А.Петров  
Институт органического синтеза УрО РАН  
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской/Академическая 22/20  
ir@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 12 декабря 2005 г.

Методом начальных скоростей изучено влияние гидрогеля оксида циркония (IV) на процесс жидкофазного окисления дегидрирования 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинони в водно-метанольном растворе. Отмечено, что введение гидрогеля ингибирует реакцию, зависимость начальных скоростей от содержания геля в реакции имеет нелинейный характер. Методом ИК спектроскопии изучены ассоциативные взаимодействия между ингредиентами реакции.

**Кузнецова Ольга Викторовна** – аспирант  
Института органического синтеза УрО РАН.  
Область научных интересов: гетерогенный катализ.

Автор 7 публикаций

**Харчук Валентина Георгиевна** – научный  
сотрудник Института органического синтеза  
УрО РАН.

Область научных интересов: гетерогенный катализ.

Автор более 170 публикаций и 17 авторских свидетельств.

**Корякова Ольга Васильевна** – научный  
сотрудник Института органического синтеза  
УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия неорганических, органических и координационных соединений.

Автор 170 публикаций.

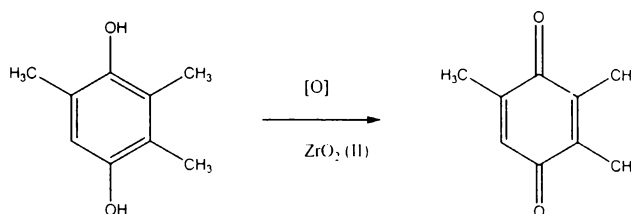
**Петров Лев Алексеевич** – старший научный  
сотрудник Института органического  
синтеза УрО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: гетерогенный катализ.

Автор более 170 публикаций и 13 авторских свидетельств.

Диоксид циркония широко используется в качестве ионитов, адсорбентов и компонентов сложных каталитических систем [1-6]. Очевидными перспективами обладает диоксид циркония как катализатор в гетерогенных парофазных окислительных процессах [1]. При этом использование его в реакциях жидкофазного окисления не изучено.

В продолжение работ по изучению влияния структурированных полидисперсных гидрогелей оксидов элементов на жидкофазные процессы [7-9] нами исследовано окисление 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона (I) кислородом воздуха в присутствии гидрогеля диоксида циркония (II). Процесс окислительного дегидрирования гидроксиарена (I) кислородом воздуха в водно-метанольном растворе осуществляется по схеме:



Согласно полученным данным, введение гидрогеля (II) в указанную реакцию приводит к не-

которому ингибированию окисления: начальная скорость расходования соединения  $W_0$  становится равной  $0,24 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , таковая без геля -  $0,26 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  [мольное соотношение субстрат (I):гель (II) 1:2]. Кроме того, анализ вида полученных кинетических кривых (рис. 1) свидетельствует об уменьшении самоторможения реакции, обычно имеющего место в результате связывания образующегося 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (III) с гидрохиноном (I) в хингидрон (IV).

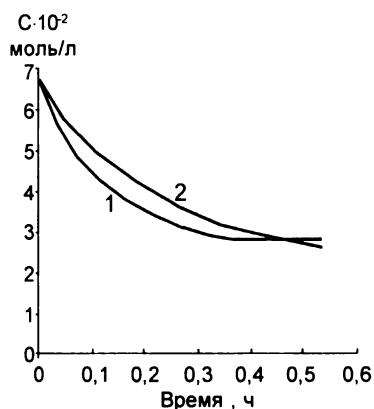


Рис.1. Кинетические кривые расходования субстрата (II) в процессе окисления кислородом 1 - без геля (I), 2 - в присутствии геля (I)

Отмеченные обстоятельства предполагают реализацию межчастичных взаимодействий ингредиентов процесса с участием полидисперсного диоксида циркония (II). Для обнаружения таких взаимодействий оказался полезен метод ИК спектроскопии.

### Экспериментальная часть

Процессы окисления осуществляли в термостатированном реакторе, снабженном обратным холодильником, при перемешивании водно-метанольного раствора (соотношение вода – метанол – 1:1 по объему) со скоростью вращения мешалки выше  $2 \text{ с}^{-1}$  при  $50^\circ\text{C}$  с точностью термостатирования  $0,2^\circ\text{C}$ . В качестве окислителя использовали кислород воздуха. Кинетические кривые снимали при концентрации субстрата (I)  $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ , содержании геля (II)  $0,01 \cdot 10^{-2} - 13 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ , скорости подачи воздуха  $6,2 \text{ л/ч}$ . Рецикл гелевой системы (II) проводили пятикратно. Синтез геля (II) с  $S_{\text{уд}} 182 \text{ м}^2/\text{г}$  осуществляли согласно методике [13]. Удельную поверхность ксерогелей (I) ( $S_{\text{уд}}$ ) определяли методом адсорбции инертного газа. Кинетические измерения осуществляли путем отбора аликвотных проб и количественного определения содержания в них исходного соединения (I) методом ГЖХ на хроматогра-

фе Chrom-4 аналогично описанному в работе [14]. Полученные функции концентраций аппроксимировали многочленами. Начальные скорости реакций ( $W_0$ ) находили методом численного дифференцирования и интерполирования. Погрешность их определения составляет не более 10 %. Величины сорбции гелем (II) находили посредством их количественного определения в маточных растворах после отделения гелевой фазы.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре Specord M-80 в области  $4000-250 \text{ см}^{-1}$  в виде суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене. Образцы для съемок готовились сорбцией соединений (V) из водно-метанольного раствора на гель (II) с последующим удалением растворителя из образца в токе инертного газа. Отнесение полос в ИК-спектрах соединений (I) и (V) выполнено на основании данных работ [11, 15].

### Результаты и обсуждение

Ранее нами было показано [10], что вода в ксерогеле  $\text{ZrO}_2$  имеет координационный характер, причем координируется одновременно двумя атомами Zr. В спектрах сорбированного на геле (II) триметилгидрохинона (I) [мольное соотношение сорбата (I) к сорбенту (II) 1:2] наблюдается понижение частоты скелетных колебаний связи ароматического кольца  $1624$  и  $1594 \text{ см}^{-1}$  до  $1620$  и  $1590 \text{ см}^{-1}$  и перераспределение интенсивностей этих полос. Полоса валентных колебаний связи C-O  $1344 \text{ см}^{-1}$  становится более симметричной, менее интенсивной и ее максимум смещается до  $1340 \text{ см}^{-1}$ . Частота валентных колебаний гидроксильных групп мостиковой воды, координированной двумя атомами циркония на поверхности гидрогеля (II),  $3400 \text{ см}^{-1}$  [10] при сорбции соединения (I) понижается до  $3360 \text{ см}^{-1}$ .

Характер изменения спектральных характеристик ингредиентов в системе сорбат (I) – сорбент (II) свидетельствует об образовании ими водородосвязанных комплексов с участием атомов водорода мостиковой воды гидрогеля (II), вследствие чего происходит перераспределение электронной плотности в сторону ее понижения в молекуле гидроксиарена (I). Это, в свою очередь, и является причиной снижения реакционной способности последнего (I) в процессе электрофильного окисления.

Оказалось, что скорость исследуемой реакции  $W_0$  нелинейным образом зависит от содержания геля (II) в зоне реакции (рис.2). Вероятно, в ней имеют место не только гетеро-, но и конкурирующие с последними гомоассоциативные взаимодействия субстрата (I) и соединения (II). Очевид-

но, что в зависимости от условий реализации процесса один из типов межчастичных взаимодействий может доминировать.

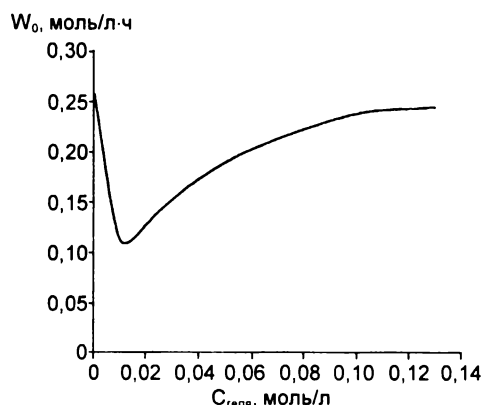


Рис.2. Зависимость начальной скорости окисления субстрата (II) ( $W_0$ ) от содержания твердой фазы геля (I) ( $C_{\text{геля}}$ )

Подтверждением этих предположений явились результаты спектроскопического изучения ассоциатов гидроксиарен - гидрогель (II) различных мольных соотношений. Для этих исследований в качестве модели исходного соединения (I) выбран 1,4 - гидрохинон (V), обладающий рядом преимуществ при анализе ИК-спектров: отсутствие метильных групп, имеющих частоту деформационных колебаний при  $1450$  и  $1380$   $\text{см}^{-1}$ , дает возможность фиксировать изменения скелетных колебаний ароматического кольца в области  $1570$ - $1560$ ,  $1470$ - $1450$ ,  $1380$ - $1340$   $\text{см}^{-1}$  [11]; более высокая интенсивность колебаний связей модельного соединения (V) в сравнении с такими субстрата (I) позволяет получать информацию о межчастичных взаимодействиях в ассоциатах с большим содержанием геля (II).

Полученные сорбцией образцы ассоциатов (VI-XI) имели следующий состав: [мольное соотношение сорбат(V) – сорбент(II):  $1:0,25$ (VI);  $1:0,5$ (VII);  $1:1$ (VIII);  $1:2$ (IX);  $1:4$ (X);  $1:6$ (XI)].

В спектрах образцов (VI) и (VII) [системы с избытком сорбата (V)] наблюдается уменьшение интенсивности полосы  $1476$   $\text{см}^{-1}$  по сравнению с другими полосами скелетных колебаний связей кольца гидрохинона (V) ( $1514$  и  $1354$   $\text{см}^{-1}$ ) (рис. 3). В образце (VII) одновременно происходит сдвиг максимумов полос  $1476$  до  $1470$  и  $1514$  до  $1506$   $\text{см}^{-1}$ . В свою очередь параметры сложной полосы с четырьмя максимумами  $1250$ ,  $1235$ ,  $1205$  и  $1180$   $\text{см}^{-1}$ , включающей в себя деформационные колебания группы О-Н и валентные колебания связей С-О, практически не меняются. Кроме того, вместо полосы поглощения ножничных колебаний мостиковой  $\text{H}_2\text{O}$  геля (II)  $1550$   $\text{см}^{-1}$  [10] в спектре появляется полоса при  $1620$   $\text{см}^{-1}$ .

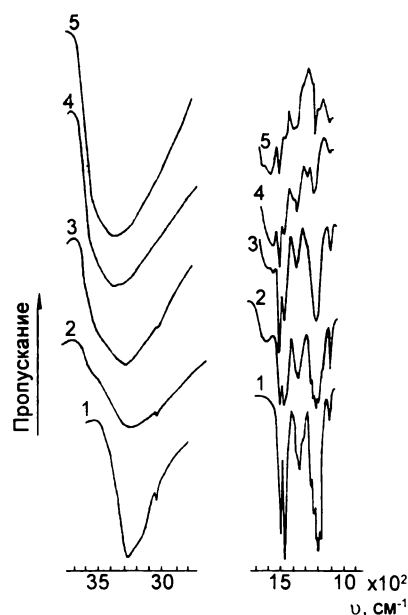


Рис.3. Зависимость начальной скорости окисления субстрата (II) ( $W_0$ ) от содержания твердой фазы геля (I) ( $C_{\text{геля}}$ )

На основании анализа полученных спектральных характеристик образцов (VI, VII) следует заключить, что межчастичные взаимодействия в них реализуются при участии  $\pi$ -электронной системы ароматического кольца гидроксиарена (V), молекулы которого при этом гомоассоциированы водородными связями его гидроксильных групп (довольно низкое положение максимума поглощения валентных колебаний О-Н-связей -  $3256$   $\text{см}^{-1}$  в чистом гидрохиноне свидетельствует о наличии у него сильных водородных связей). Эти связанные межмолекулярными водородными связями гидроксильные группы соединения (V) с гелем, очевидно, не контактируют. Активными центрами поверхности геля (II), по всей вероятности, выступают молекулы прочносвязанной координированной двумя атомами циркония воды, мостиковая структура которой разрушается в процессе сорбции соединения (I).

При дальнейшем увеличении содержания геля (II) (образцы (VIII) – (XI)) продолжается изменение частот и перераспределение интенсивностей полос скелетных колебаний ароматического кольца соединения (V). В образце с максимальным количеством геля (II) указанные колебания связей проявляются в виде полос  $1500$  и  $1364$   $\text{см}^{-1}$ , полоса  $1470$   $\text{см}^{-1}$  ослабевает так, что превращается в уступ при основании полосы  $1500$   $\text{см}^{-1}$ . Наряду с изменениями полос колебаний кольца в данных образцах постепенно исчезает расщепление сложной полосы, связанной с колебаниями гидроксильных групп. В спектре образца (XI) эта полоса проявляется в виде единственной с макси-

мумом  $1205\text{ см}^{-1}$ .

Очевидно, что при увеличении количества сорбента (II) система водородных связей гомоассоциированного гидрохинона (V) разрушается и его высвобождающиеся гидроксильные группы вступают во взаимодействие с гелем. Однако, становится очевидным, что степень связанности сорбата (V) с активными центрами сорбента (II) уменьшается: спектр соединения (V) в образце с наибольшим содержанием геля (XI) в области  $1500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  становится близок к спектру его мономолекулярного состояния в газовой фазе [12].

Следует отметить, что в спектре образца (IX) наряду с полосой  $1620\text{ см}^{-1}$  вновь проявляются колебания мостиковой воды геля –  $1550\text{ см}^{-1}$ , а далее, по мере увеличения содержания соединения (II) в ассоциатах (X–XI) эти колебания претерпевают сдвиг в высокочастотную область:  $1560\text{ см}^{-1}$  с уступом  $1640\text{ см}^{-1}$  (X),  $1570\text{ см}^{-1}$  с уступом  $1645\text{ см}^{-1}$  (XI), соответственно. Полосы колебаний в области  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  в спектрах образцов (VI–IX) представляют собой суперпозицию колебаний связей гидроксильных групп сорбата (V) сорбента (II), в образцах (X, XI) с большим содержанием геля (II) – это полосы поглощения валентных колебаний O–H связей последнего, но уширенные и смещенные в низкочастотную область до  $3360\text{ см}^{-1}$ . Повышение частоты деформационных коле-

баний  $\text{H}_2\text{O}$  и понижение частоты валентных колебаний O–H связей в спектрах образцов с максимальным содержанием геля (II) (X, XI) по сравнению со свободным состоянием последнего свидетельствует об усилении водородных связей в его фазе.

Совокупность изменений спектральных характеристик ингредиентов ассоциата (XI) с избыточным содержанием гидратированного полидисперсного диоксида циркония (II) указывает на усиление и превращение гомоассоциативные взаимодействия фрагментов геля (II) в доминирующие. Резюмируя вышеизложенное следует заключить, что присутствие в сфере реакции окисления триметилгидрохинона (I) гидратированного диоксида циркония (II) оказывает существенное влияние на физико-химические свойства и реакционную способность субстрата (I) за счет конкурирующих гомо- и гетеро-взаимодействий с их участием, влияние которых существенно меняется при варьировании содержания геля (II). Максимальный эффект воздействия гидрогеля (II) реализуется при мольном соотношении соединений (I, II) равном 1:0,25. При этом образуется водородносвязанный гетероассоциат с в доминирующие участием р-электронной системы ароматического кольца гидроксиарена (I) и координированной двумя атомами циркония мостиковой воды на поверхности геля (II).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 341с.
2. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1972. 320с.
3. Бекренев А.В. Поглощение ионов металлов сорбентами на основе гидратированного диоксида циркония (IV) из водно-солевых растворов / А.В. Бекренев, А.К. Пяртман. // ЖНХ. 1995. Т.40. №6. С.938–942.
4. Семенов И.М. К вопросу о термодинамике и кинетике сорбции ионов меди гидратированным оксидом циркония / И.М. Семенов, А.А. Блохин, В.П. Таушканов. // ЖПХ. 1986. Т.59. №5. С.974–978.
5. Новиков А.И. Разделение, концентрирование и определение валентных форм плутония (III, IV, VI) методом соосаждения с гидратированными оксидами циркония и железа. / А.И. Новиков, И.А. Старовойт. // Радиохимия. 1969. Т.11. №3. С.339–343.
6. Ильичев А.Н. Исследование методом ЭПР образования анион-радикалов  $\text{O}_2^-$  при адсорбции  $\text{CO} + \text{O}_2$  на окисленных образцах  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ . / А.Н. Ильичев, А.М. Кулизаде, В.Н. Корчак. // Кинетика и катализ. 2005. Т.46, №3. С.423–425.
7. Харчук В.Г. Окислительное дегидрирование 2,3,5,-триметил-1,4-гидрохинона в присутствии гидрогеля диоксида олова. / В.Г. Харчук, А.Б. Шишмаков, О.В. Корякова и др. // ЖОрХ. 1999. Т.35. Вып.7. С.1118–1119.
8. Харчук В.Г. Окислительное дегидрирование 2,3,5,-триметил-1,4-гидрохинона в присутствии гидрогеля диоксида кремния / В.Г. Харчук, А.Б. Шишмаков, О.В. Корякова и др. // ЖОХ. 2000. Т.70. Вып.6. С.993–995.
9. Шишмаков А.Б. Активность диоксидов элементов в реакции жидкофазного окисления 2,3,5,-триметил-1,4-гидрохинона. / А.Б. Шишмаков, В.Г. Харчук, О.В. Кузнецова и др. // ЖФХ. 2003. Т.77. №4. С.623–628.
10. Корякова О.В. Физико-химическое исследование гидрогелей оксидов титана (IV) и циркония (IV) / О.В. Корякова, Н.А. Журавлев, С.А. Ковязина и др. // Тезисы докладов семинара СО РАН-УрО РАН по термодинамике и неорганическим материалам. Новосибирск. 2001. С.94.
11. G. Varsanyi D. Sc. Assignment for vibrational spectra of 700 benzen derivatives. Academiai Kiado. Budapest. 1973. Vol.1. 462p.
12. H. William Wilson. The vapor phase infrared spectra of hydroquinone, pirocatechol and resorcinol // Spect-

roscopium Acta. 1974. Vol.30A. P.2141-2152

13. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. 836с.

14. Харчук В.Г. Взаимодействие 1,2,4-триметилбензола с надуксусной кислотой / В.Г.Харчук, И.П.Колен-

ко, Л.А.Петров и др. // ЖОрХ. 1986. Т.22. Вып.11. С.2306.

15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Издательство иностранной литературы. 1963. 590с.

\* \* \* \* \*

---

THE ACTIVITY OF ZIRCONIUM (IV) OXIDE HYDROGEL IN LIQUID PHASE OXIDATION OF 2.3.5.-THREEMETYL-1/4-HYDROQUINON

O.V.Kuznetsova, V.G.Kharchuk, O.V.Koryakova, L.A.Petrov

*The influence of zirconium (IV) oxide on liquid-phase oxidative dehydrogenation of 2.3.5-threemethyl-1.4-hydroquinone in an aqueous-methanolic solution was studied by the method of initial reaction rates. The introduction of the hydrogel inhibited the reaction, the dependence of initial reaction rates on the amounts of gel have non-linear shape. Associative interaction between substrate and hydrogel was studied by IR spectroscopy.*

---